

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-128890

(43)Date of publication of application : 10.05.1994

51)Int.Cl.

D21C 9/16

21)Application number : 04-306434

(71)Applicant : HONSHU PAPER CO LTD

22)Date of filing : 20.10.1992

(72)Inventor : YAMADA NOBUO

54) BLEACHING OF PULP

57)Abstract:

URPOSE: To obtain bleached pulp having high whiteness by adding a peroxide to a cellulose pulp and radiating the obtained pulp slurry with ultraviolet ray.

ONSTITUTION: A pulp slurry produced by adding a peroxide to a cellulose pulp is irradiated with ultraviolet ray to promote the action of active oxygen to lignin and other chromogens. The whiteness can be improved to 70-80% without increasing the adding amount of hydrogen peroxide.

LEGAL STATUS

Date of request for examination] 29.06.1993

Date of sending the examiner's decision of rejection]

Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

Date of final disposal for application]

Patent number] 2593392

Date of registration] 19.12.1996

Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

Date of extinction of right] 19.12.2002

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-128890

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 5 月 10 日

(51) Int.Cl.⁵

D 2 1 C 9/16

識別記号

庁内整理番号

7199-3B

F I

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数 1 (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平4-306434

(22) 出願日

平成 4 年 (1992) 10 月 20 日

(71) 出願人 000005407

本州製紙株式会社

東京都渋谷区東一丁目26番20号

(72) 発明者 山田 信夫

東京都江戸川区東篠崎町 2 丁目 3 番 2 号

本州製紙株式会社開発研究所内

(74) 代理人 弁理士 山本 和誠

(54) 【発明の名称】 パルプの漂白方法

(57) 【要約】

【目的】 高白色度、高品質のセルロースパルプを歩留り良く得ること、ならびにパルプ漂白排水公害を最大限減らす漂白方法を提供することを目的とする。

【構成】 セルロースパルプを過酸化水素で漂白するに当たって、過酸化物を添加したパルプスラリーに紫外線を照射する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セルロースパルプを過酸化剤で漂白する方法において、過酸化剤を添加したパルプスラリーに紫外線を照射することを特徴とするパルプの漂白方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、セルロースパルプを過酸化剤で漂白する方法において、過酸化剤を添加したパルプスラリーに、処理手段として紫外線を照射することにより過酸化剤の活性化を高めて高白色度の晒パルプを効率的に製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、機械的パルプおよび化学的パルプに拘わらずセルロースパルプの漂白は、塩素系の化合物による多段階漂白が代表的であって、塩素、二酸化塩素、次亜塩素酸塩による漂白工程と、アルカリ性物質によるヘミセルロースの抽出を交互に反復処理して高白色度の晒パルプを得るのが普通であった。アルカリ処理は塩素化処理で生じた塩化リグニンを除去して、次段階での次亜塩素酸塩処理を有効に行うための洗浄を意味し、リグニンの溶出をどの程度に抑えるかによりアルカリ性物質の使用量は自ずと決められる。近年、地球環境の保全が叫ばれ、排水の水質基準が厳しくなるのに伴い漂白処理に塩素系の物質の使用を減らして、順次非塩素系物質への移行が余儀なくされてきている。そのような事情から漂白剤として酸素や過酸化剤を使用することが望まれるわけであるが、従来、酸素については主に塩素系多段階漂白工程の前段の脱リグニンに使用され、過酸化剤については化学パルプ漂白系の後段に用いられ、晒白色度を限界的に増加させ白色度安定性を向上させるのに利用され、また過酸化剤は有効なリグニン保存漂白剤として知られ、高歩留りパルプの大幅な歩留り損失を抑制する域においての白色度向上に役立つものとして知られている。

【0003】 過酸化剤は非塩素系漂白剤の代表的なもので、パルプの白色度及び歩留りがよく、その中でも過酸化水素は紙パルプ産業で最も多く使用されているものである。過酸化水素は単独では比較的安定性に欠けるが、酸性域のpH5前後では安定しておりアルカリ域になると分解して発生期の酸素を放出し、また金属イオンの存在下では金属イオンが触媒として働き分解して、その漂白能力を失う結果となる。そのためpH調節と金属イオンの不活性化のため珪酸ソーダやエチレンジアミンテトラ酢酸のようなキレート剤を用いることが知られている。一例として、特公昭63-54838号には新しいキレート剤が、また特公平2-13069号には化学パルプにおいて漂白時に金属塩を併用して脱リグニンを促進させるという考え方や、特公昭63-20953号には酸性域でキレート剤を使用するとパルプスラリーの粘度が低下せずに白色度を上昇させることが、それぞれ開

示されているが、何れも十分と言えるものはない。

【0004】 リグニンに紫外線を照射すると、分解が起こることは以前から知られているが（中野準三編 リグニンの化学 P124）、それは木材そのものか、抽出したリグニンに紫外線を照射しているもので、パルプに紫外線を照射した例は見られない。また、木材学会誌 Vol.27 No.3 p210~215 (1981) 「リグニンの酸化分解（第3報）」には、クラフト蒸解廃液の脱色に際し、過酸化水素の存在下で紫外線照射することについて述べている。しかしながら、セルロースパルプの過酸化水素漂白に際し紫外線照射を併用する例は、それら文献および市場においても全く見ることがない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従来法に基づく、過酸化剤漂白工程で得られるパルプの白色度は大体において60%（JIS-P8123 ハンター白色度）を下まわり、過酸化剤漂白工程により、従来法に比して如何に高い白色度の晒パルプを得る方法を見いだすことが出来るかが大きな課題であった。

【0006】

【課題を解決するための手段】 この発明者は、種々研究を重ねた結果、過酸化剤を添加したパルプスラリーに、紫外線を照射することにより過酸化水素を効率よく活性化させて、パルプの白色度をより一層向上させると共に、良品質でしかも歩留りの高い、予測の範囲を かに凌ぐパルプの漂白手段として見いだしたものである。この発明によれば、過酸化水素の添加量を増加することなく優れた白色度のものを得ることが期待でき、白色度70%~80%に引き上げることが可能となり、パルプ漂白面および排水公害防止面で、その貢献度は多大である。

【0007】 この発明は、被漂白パルプとして特定するものではなく機械的パルプ、化学的パルプ、古紙パルプ等あらゆるパルプを対象としている。処理操作は、一段目は常温で過酸化水素処理と紫外線照射を併用し、二段目ではパルプ濃度および過酸化水素濃度、処理温度（80℃）も高めた状態で処理する。なお二段目での紫外線利用を除外するものではない。紫外線照射処理は発色団の分解を促すると共に長時間曝すとリグニンも分解する。詳細については以下の実施例および表中に記載するが、漂白処理するパルプスラリーの濃度は可及的に高い方がよく、流量や流速、攪拌力、パルプ原料の種類等によりそれぞれ異なり、パルプ繊維への紫外線の均一な照射を考慮すると約1%~30%（好ましくは1%~10%）の範囲となる。濃度を高めることは装置の機能やパルプの品質に要求されるところを考慮して今後期待する課題であろう。パルプスラリーのpH域は過酸化水素が分解して発生期の酸素を十分放出が可能な約3~13（好ましくは8~13）の範囲で、酸性域でも効果が認めら

れるが、この域を超えると十分な漂白反応が生じない。使用する紫外線 (UV) の波長 (λ) は160~400 μm の範囲で、この発明で使用したものは波長254 μm にピークをもつ水銀ランプ100~400W可変7~30w/cmである。照射時間は、リグニンの除去をどの程度にとどめるかにもよるが、おおよそ1秒~60分間で長い程良い結果が出ている。過酸化水素の添加量は、対絶乾パルプ1~3重量%とする。また、過酸化剤としては過酸化水素、過酢酸、過フタル酸、過酸化ソーダ、 t -ブチルパーオキシド、 m -クロロベンゾエート、クメンヒドロパーオキシド、テトラヒドロフラン、ヒドロパーオキシド等公知の過酸化剤が均等な効果を奏するものとして使用できる。

【0008】次に、実施例にもとづいて詳しく説明する。

【実施例1】広葉樹未晒クラフトパルプの多段漂白工程における酸素晒後のカップ価10.2のパルプの過酸化水素二段漂白において、一段目をパルプ濃度1%、 H_2O_2 添加量1%、pH 11.2、温度は常温で紫外線照射 ($\lambda=254\mu\text{m}$) して60分処理した後、二段目をパルプ濃度5.0%、 H_2O_2 添加量2%、pH 11.0、温度80℃において60分処理したパルプを洗浄して、米坪167g/m² に手抄きした成紙の白色度を測定したところ77.0%と高い数値を示した。

但し %は全て重量%を指す。

H_2O_2 添加量は絶乾パルプに対する%

白色度はJIS-P-8123

ハンター白色度計による

【実施例2】実施例1と同様カップ価10.2のパルプを、一段目はパルプ濃度3.5%、 H_2O_2 添加量1%、pH 12.0、温度は常温で紫外線照射 ($\lambda=254\mu\text{m}$) して30分処理した後、二段目をパルプ濃度5.0%、 H_2O_2 添加量2%、pH 11.9、温度80℃において60分処理したパルプを洗浄して、米坪167g/m² に手抄きした成紙の白色度を測定したと*

UV照射時間と白色度との関係

過酸化水素処理段	UV照射 (分)	白色度 %	1-2段のpH値
Ep2	なし	58.1	11.2
Ep1 - Ep2	なし	58.8	11.2-11.1
UV - Ep2	30	63.6	7.4
Ep1UV-Ep2	5	60.2	11.2-11.1
Ep1UV-Ep2	30	70.9	12.2-12.0
*Ep1UV-Ep2	30	74.2	12.2-11.8
Ep1UV-Ep2	60	77.0	11.2-11.0

Ep1-Ep2 : 過酸化水素二段漂白シーケンス

Ep1UV : 一段UV照射 (*バブリング攪拌による)

*ころ71.1%を示した。

【実施例3】実施例1と同様カップ価10.2のパルプを一段目でパルプ濃度1%、 H_2O_2 添加量1%、pH 12.2、温度は常温で紫外線照射 ($\lambda=254\mu\text{m}$) して30分処理した後、二段目をパルプ濃度5.0%、 H_2O_2 添加量2%、pH 12.0、温度80℃において60分処理したパルプを洗浄して、米坪167g/m² に手抄きした成紙の白色度は70.9%を示した。実施例3において、一段目の過酸化水素処理に際し、パルプスラリー中に気泡をバブリングさせたことにより、成紙の白色度は74.2%と上昇しバブリングによる攪拌効果が認められた。

【0009】

【比較例1】実施例1の一段目の処理を行わず (紫外線照射せず)、二段目の処理のみ実施したが成紙の白色度は58.1%と低い値であった。

【比較例2】実施例1と同様に二段処理したが、一段目の処理の際紫外線照射を行わなかった例で、この成紙の白色度は58.8%と60を割っていた。

【比較例3】実施例1の一段目の処理の際、紫外線照射は行ったが過酸化水素を添加しなかった例で、そのためパルプスラリーのpHはアルカリ調整なしの7.4で行ったが、成紙の白色度は63.6%を示した。その場合、アルカリ調整して7.4のpHを12.0にしたが、白色度は61.1%と低いものであった。以上、考察するに上記、実施例、比較例をみて明らかなことは、紫外線照射が均等になりやすい比較的低いところで光線を当てたこと、及びそれと過酸化水素処理を組み合わせた相乗効果が十分認められ、それぞれを単独で実施しても卓越した効果が得られないことから見て、それらを併用したことにより予測できない作用効果を得たものである。

【0010】

【表1】

Ep1の条件 : PC (パルプ濃度) = 1%、 H_2O_2 = 1%添加、常温、

50 Ep2の条件 : PC = 5%、 H_2O_2 = 2%添加、

80℃、

* * 【表2】

UV照射とpHとの関係

過酸化水素処理段	UV照射 (分)	白色度 %	1-2段のpH値
UV - Ep2	30	61.1	12.0-11.7
Ep1UV-Ep2	30	71.1	12.0-11.9

Ep1の条件 : PC=3.5%, H₂O₂=1%添加、常温、

Ep2の条件 : PC=5.0%, H₂O₂=2%添加、80℃、

【0011】

【発明の効果】セルロースパルプ漂白工程における、過酸化水素処理段のパルプスラリーに紫外線を照射することにより、リグニンその他の発色団に対して活性酸素の作用が十分に強く働くため、従来行われていた過酸化水素処理のみによる晒パルプの白色度より格段優れた品質

10 のものが得られ、特に一段目処理での過酸化水素の脱色効力と紫外線照射にもとづく活性化促進作用との相乗作用により、均一なヘミセルロースの除去が行われ、予測の域をはるかに超えた高白色度の晒パルプ原料を得ることが出来たこと、しかも過酸化水素の添加量を増加する必要もなく歩留りがよい等工業上の貢献度は非常に高いものである。この方法を採用することにより、従来の塩素系物質でのパルプ漂白から変遷することが出来る大きな糸口となり、排水公害を最小限にとどめることが可能となる益も多い。